



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 354 396**

51 Int. Cl.:
C08G 77/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08157534 .2**

96 Fecha de presentación : **04.06.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2028213**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.02.2009**

54 Título: **Proceso para la producción de poliorganosiloxanos ramificados.**

30 Prioridad: **07.08.2007 DE 10 2007 037 292**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.03.2011

73 Titular/es: **EVONIK GOLDSCHMIDT GmbH**
Goldschmidtstrasse 100
45127 Essen, DE

72 Inventor/es: **Mund, Christian;**
Schiller, Carsten y
Bruckner, Arndt

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 354 396 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIORGANOSILOXANOS RAMIFICADOS

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de siloxanos ramificados a partir de polisiloxanos no ramificados que contienen hidrogenosilano en la cadena del polí-
 5 mero.

Los siloxanos se emplean debido a sus extraordinarias propiedades como hidrofugantes, su actividad tensioactiva, estabilidad térmica etc., en numerosas aplicaciones técnicas. Entre ellas se cuentan la estabilización de espumas de poliuretano, el empleo como emulsionantes, en revestimientos de desmoldeo y muchas otras.

10 Estos siloxanos exhiben por regla general una estructura lineal o ramificada, terminal o modificada en forma de peine. Los siloxanos ramificados son interesantes para una multiplicidad de aplicaciones. Así, por ejemplo, el documento de patente europea EP 0 025 822 describe la utilización de siloxanos ramificados para la producción de espumas de poliuretano.

15 La producción de siloxanos ramificados puede realizarse de acuerdo con la técnica anterior por cohidrólisis de silanos trifuncionales y de siloxanos. Así, la solicitud de patente europea EP 1172397 describe la transformación catalizada por ácido de trialcóxidosilanos con disiloxanos y equilibración alcalina subsiguiente con ciclotetrasiloxanos. El documento de patente europea EP 0 019 251 describe la transformación de triclorosilanos con ciclotetrasiloxanos.

20 Weber et al describen la producción de siloxanos ramificados por polimerización aniónica con apertura de anillo de ciclotrisiloxanos modificados con siloxi (W.P. Weber, J. K. Paulsaari, G. Cai, Synthesis of Linear Copolymers with Regular Microstructures and Synthesis of Soluble Polysiloxanes with Trifunctional $\text{R}_3\text{SiO}_{3/2}$ (T) or Tetrafunctional $\text{SiO}_{4/2}$ (Q) Units, capítulo 7 en S. J. Clarson et al., Synthesis and Properties of Silicone and
 25 Silicone-Modified Materials, American Chemical Society 2003).

La formación de las unidades T de ramificación de la cadena de siloxano a partir de unidades alquil- $\text{Si}(\text{H})\text{O}_{2/2}$ por incorporación de tris(pentafluorofenil)borano es conocida por la solicitud de patente US 2006/211836. En este caso se producen geles sólidos, que sin embargo no son apropiados para los campos de aplicación típicos de los siloxanos organomodifica-
 30 dos.

La solicitud de patente WO 01/74938 describe la formación de unidades T por condensación deshidrogenante de siloxanos que contienen SiOH con siloxanos que contienen SiH por catálisis con compuestos que contienen boro. Inconvenientes en este proceso son por una parte la toxicidad de los compuestos que contienen boro que quedan en el producto y por
 35 otra parte, que los productos son geles ramificados, mientras que para las aplicaciones mencionadas inicialmente para los aditivos de silicona son necesarios productos líquidos no reticulados.

La formación de las unidades T que se ramifican en la cadena de siloxano a partir de los extremos de las cadenas de siloxano $\text{HSi}(\text{Me}_2)\text{O}_{1/2}$ como reacción secundaria en las reacciones de hidrosililación catalizadas por metales de transición se conoce por X. He, A. Lapp, J. Herz. *Makromol. Chem.* 1988, 189, 1061-1075.

5 Gustavson et al describen reacciones de transposición de siloxanos que llevan hidrogenosilano en presencia de complejos de metales de transición de platino, paladio, iridio y rodio (W.A. Gustavson, P.S. Epstein, M.D, Curtis, J. *Organomet. Chem.* 1982, 238, 87-97). Así, dichos autores observaron la formación de unidades T por acción de $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClIr}$ sobre 1,1,1,2,3,4,4,4-octametiltetrasiloxano.

10 Dado que los complejos de metales de transición son toxicológicamente peligrosos y se emplean además en concentraciones relativamente altas, persiste una necesidad de catalizadores exentos de metales de transición para la formación de unidades T utilizable en escala industrial.

La formación de unidades T por acción de carboxilatos sobre siloxanos que contienen 15 hidrogenosilano, incluso en ausencia de compuestos hidroxifuncionales, se desconoce hasta ahora. La técnica anterior consiste en que los carboxilatos, en presencia de compuestos hidroxifuncionales, catalizan la unión de estos compuestos hidroxifuncionales con las unidades que llevan hidrogenosilano del siloxano con formación de unidades $\text{R-Si}(\text{OR}')\text{O}_{2/2}$ (unidades T^{OR} , donde R y R' = restos orgánicos). Así, el documento de patente europea EP 20 1460098 describe un proceso en el cual se producen poliorganosilanos modificados orgánicamente por transformación de hidrogenosiloxanos con alcoholes en una condensación deshidrogenante con unión de las unidades T^{OR} con una cantidad catalítica de una mezcla de un ácido orgánico y su sal.

El documento EP 0475440 describe un proceso en el cual se transforman hidrogenosiloxanos con un alcohol bajo adición de un ácido orgánico en presencia de una sal de Pt. Para la 25 reacción es indispensable no sólo que se empleen grandes cantidades de ácido orgánico (0,1 a 1 mol referido a alcohol) sino además tolueno como disolvente y una sal de platino. En este caso no se forman unidades T.

En J. Boyer, R.J.P. Corriu, R. Perz, C. Reye, J. *Organomet. Chem.* 1978, 157, 153-162 se describe un proceso de alcoholólisis de silanos en presencia de cantidades equimolares de sales, como p.ej. tartrato, -ftalato o -formiato de potasio. En este caso se forman unidades T^{OP} y no se forman unidades T. 30

El documento US 6284908 describe un proceso en el cual se emplean hidróxidos de tetraalquilamonio, hidróxidos de metal alcalino o hidróxidos de metal alcalinotérreo como catalizadores para la desproporcionación de hidrogenosilanos en polisilsesquioxanos $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ y 35 oligohidrurosilanos. En el transcurso de minutos, se forman geles o cuerpos sólidos semejantes a geles y se liberan silanos volátiles.

Un inconveniente en el proceso de la técnica anterior es que los procesos son complicados y requieren tratamiento con silanos sensibles a la hidrólisis. Adicionalmente, la hidrólisis de los clorosilanos va acompañada de liberación de cloruro de hidrógeno agresivo, que limita una manipulación a instalaciones resistentes a la corrosión y conduce a problemas ecológicos. Por consiguiente es deseable evitar en la mayor medida posible el tratamiento con silanos durante la fabricación de productos químicos especiales y limitarlo a la producción de polisiloxanos económicos.

Persistía por consiguiente el objetivo de proporcionar un proceso técnicamente sencillo y económicamente favorable que permita producir siloxanos ramificados con unidades R-SiO_{3/2} (unidades T, R = un resto orgánico) a partir de polisiloxanos baratos y que, preferiblemente, no exhiba uno o más de los inconvenientes de los procesos de la técnica anterior. Sorprendentemente, se ha encontrado que este objetivo puede alcanzarse por la transformación de un siloxano no ramificado, que contiene hidrogenosilano en la cadena del polímero, con carboxilatos de amonio o metálicos como catalizadores activos.

Objeto de la presente invención es por consiguiente un proceso para la producción de siloxanos ramificados que contienen unidades R-SiO_{3/2}, con R = resto orgánico, que se caracteriza porque polisiloxanos no ramificados que contienen hidrogenosilano en la cadena del polímero, se transforman en presencia de carboxilatos de amonio o metálicos como catalizador en ausencia de compuestos orgánicos hidroxifuncionales.

Asimismo son objeto de la presente invención los siloxanos obtenidos por el proceso correspondiente a la invención, así como la utilización de estos siloxanos, particularmente para la producción de espumas de poliuretano.

El proceso correspondiente a la invención exhibe numerosas ventajas frente a los procesos de la técnica anterior. En contraposición a los procesos de la técnica anterior, a partir de clorosilanos, pueden producirse poliorganosiloxanos de acuerdo con la invención, que no están impurificados con ácido clorhídrico, cloruro de hidrógeno o los cloruros correspondientes a sus productos de neutralización procedentes de la reacción de sustitución. Esto facilita considerablemente una transformación o elaboración ulterior.

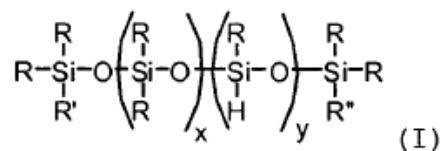
Adicionalmente, el proceso correspondiente a la invención se caracteriza porque no se emplean metales de transición toxicológicamente peligrosos o compuestos que contienen boro. Adicionalmente, el proceso correspondiente a la invención presenta frente a los procesos de la técnica anterior la ventaja de que los productos obtenidos son por regla general fluidos y no geles fuertemente ramificados, lo que hace posible su empleo como aditivo de silicona para una multiplicidad de campos de aplicación.

El proceso correspondiente a la invención para la producción de siloxanos ramificados, así como su utilización, se describen a continuación, sin que la invención deba considerarse limitada a estas formas de realización ilustrativas. Cuando se indican a continuación intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos no deberían implicar solamente los

intervalos o grupos de compuestos respectivos, que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos, que pueden obtenerse por retirada de los valores (intervalos) o compuestos individuales. Cuando se citan en el marco de la presente descripción documentos, debe considerarse que su contenido forma parte en toda su extensión del contenido expuesto en la presente invención.

El proceso correspondiente a la invención para la producción de siloxanos ramificados que contienen unidades $R-SiO_{3/2}$, con R = resto orgánico, se caracteriza porque polisiloxanos que contienen hidrogenosilano en la cadena del polímero se transforman en presencia de carboxilatos de amonio o metálicos como catalizador en ausencia de compuestos orgánicos hidroxifuncionales.

Como polisiloxano no ramificado, se emplean preferiblemente compuestos de la fórmula general (I)



en la cual

R representa uno o más restos iguales o diferentes, seleccionados de restos hidrocarbonados lineales, cíclicos o ramificados, saturados, mono- o poliinsaturados y/o aromáticos que tienen hasta 200 átomos de carbono, que pueden llevar opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que está constituido por un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido que contiene preferiblemente uno o más átomos de nitrógeno, restos amino, alquilamino, dialquilamino, amonio, poliéter, poliéster y polieteréster, que pueden contener opcionalmente uno o más grupos, seleccionados de $-O-$, $-NR^1-$, $-C(O)-$, $-C(S)-$, $-C(O)O-$, $-C(O)OH$, $-C(O)NH-$ y $-C(O)NR^2-$, $-SO_3H$, $-SO_3^-$, $1/wM^{w+}$, $-OSO_3H$, $-OSO_3^-$, $1/wM^{w+}$, $-PO_3^{2-}$, $2/wM^{w+}$, $-PO_3H^-$, $1/wM^{w+}$, $-PO_3H_2$, $-OPO_3^{2-}$, $2/wM^{w+}$, $-OPO_3H^-$, $1/wM^{w+}$, $-OPO_3H_2$,

donde

R^1 representa hidrógeno o un resto hidrocarbonado de cadena lineal, cíclico o ramificado, saturado, insaturado y/o aromático, opcionalmente formador de puentes que tiene hasta 50 átomos de carbono, que puede contener uno o más grupos seleccionados de $-O-$ y $-C(O)-$ y donde

R^2 representa un radical hidrocarbonado monovalente, de cadena lineal, cíclico o ramificado, saturado, insaturado y/o aromático, que contiene hasta 100 átomos de carbono, que puede contener uno o más grupos seleccionados de $-O-$, $-NR^1-$, $-C(O)-$ y $-C(S)-$, $-C(O)O-$, y $-C(O)NH-$ y donde

M^{w+} representa un catión de valencia w con $w = 1, 2, 3$ ó 4 , particularmente K^+ , Na^+ , NH_4^+ , $(i-C_3H_7)NH_3^+$ o $(CH_3)_4N^+$,

R' y R'', independientemente uno de otro, son H o R,

x representa un número entero de 1 a 200, preferiblemente 2 a 100, y más preferiblemente 10 a 50,

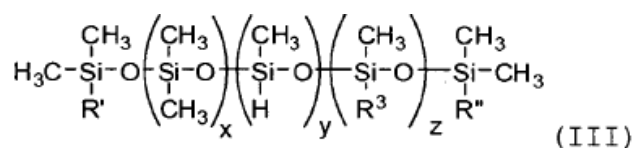
y representa un número entero de 1 a 100, preferiblemente 2 a 50, ventajosamente 3 a 30

y se obtienen compuestos que contienen al menos una unidad siloxano de la fórmula (II)



Ventajosamente, se emplean como siloxano no ramificado compuestos de la fórmula general (I), en la cual el resto R representa grupos alquilo iguales o diferentes, insustituídos, ventajosamente grupos metilo. Compuestos particularmente preferidos de la fórmula general (I) son aquéllos en los cuales los restos R, R' y R'' son grupos metilo. De modo muy particularmente ventajoso, los siloxanos no ramificados de la fórmula general (I) empleados son aquéllos en los cuales los restos R, R' y R'' son grupos metilo y en los cuales x es preferiblemente 10 a 50 y y es preferiblemente 2 a 100, particularmente 3 a 30.

Puede ser ventajoso emplear como siloxano no ramificado compuestos de la fórmula general (III)

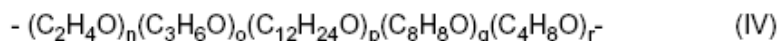


en la cual

R³ representa, independientemente uno de otro en cada caso, un grupo A-B-C, donde

A es un grupo bivalente, seleccionado de grupos lineales o ramificados, saturados o mono- o poliinsaturados alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo con 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un grupo -CH₂CH₂CH₂O-,

B es un grupo de la fórmula general (IV)



donde

n, o, p, q y r, independientemente unos de otros, son números enteros de 0 a 50, preferiblemente n = 0 a 18, o = 0 a 35 con n+o = 3 a 35 y p = q = r = 0 y, en caso de que más de uno de los índices n, o, p, q, r sea > 0, la fórmula general IV representa un oligómero estadístico o un oligómero de bloques,

C se selecciona del grupo que comprende grupos lineales o ramificados, saturados o mono- o poliinsaturados alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo con 1 a 12 átomos de carbono o grupos acetoxi, preferiblemente grupos metilo,

R' y R'', independientemente uno de otro, son H o R³,

x representa un número entero de 1 a 200, preferiblemente 2 a 100, particularmente 10 a 50,

y representa un número entero de 1 a 100, preferiblemente 2 a 50, y particularmente 3 a 30.

Por la utilización de los siloxanos de la fórmula general (III) pueden obtenerse polietersiloxanos ramificados, que - dependiendo de las materias primas de siloxano seleccionadas y las modificaciones orgánicas - pueden utilizarse como estabilizadores para espumas de poliuretano o como antiespumantes. Mediante el resto R^3 pueden ajustarse la polaridad deseada y la compatibilidad del siloxano con el sistema de aplicación.

Como siloxano no ramificado se prefieren compuestos de la fórmula general (III), en la cual los restos R' y R'' son grupos metilo. Siloxanos no ramificados de la fórmula general (III) empleados de modo muy particularmente preferido son aquéllos en los cuales los restos R' y R'' son grupos metilo y en los cuales x es preferiblemente 10 a 50 e y es preferiblemente 2 a 100, particularmente 3 a 30.

Como catalizador se emplea preferiblemente en el proceso correspondiente a la invención al menos un compuesto de la fórmula general (V)



en la cual

R^4 se selecciona de hidrógeno o restos orgánicos, preferiblemente restos hidrocarbonados lineales, cíclicos o ramificados, saturados o mono- o poliinsaturados y/o aromáticos que tienen hasta 30 átomos de carbono y

G^{u+} es un catión de valencia u , donde u es 1, 2, 3 ó 4, preferiblemente un ion amonio o cationes de metal alcalino o alcalinotérreo, muy particularmente K^+ , Na^+ o Cs^+ .

Preferiblemente se emplea como catalizador al menos una sal de al menos uno de los ácidos carboxílicos siguientes:

ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido heptanoico, ácido caprílico, ácido nonanoico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido ciclopentanocarboxílico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilacético, ácido crotónico, ácido 2-/3-/4-pentenoico, ácido 2-/3-/4-/5-hexenoico, ácido lauroleico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido gadoleico, ácido sórbico, ácido linólico, ácido linolénico, ácido pivalico, ácido etoxiacético, ácido fenilacético, ácido láctico, ácido 2-etilhexanoico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido benzoico, ácido o-/m-/p-toluico, ácido salicílico, ácido 3-/4-hidroxibenzoico, ácidos ftálicos, o sus derivados total o parcialmente hidrogenados tales como ácido hexahidro- o tetrahidroftálico, o mezclas de los mismos.

En el proceso correspondiente a la invención se prefiere como catalizador al menos una sal de amonio, de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, preferiblemente una sal metálica

alcalina o alcalinotérrea de los ácidos caproico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, y/o behénico. De modo particularmente preferido se emplea como catalizador al menos una sal de potasio o cesio, preferiblemente una sal de cesio de un ácido carboxílico. De modo muy particularmente preferido se emplea como catalizador es-

5 tearato de cesio, estearato de potasio, laurato de potasio y/o laurato de cesio, preferiblemente laurato de cesio.

En el proceso correspondiente a la invención el catalizador puede emplearse en condiciones de catálisis homogénea o heterogénea. Asimismo, es posible en el contexto de la invención una realización como catálisis heterogénea homogeneizada u homogénea heterogeneizada.

10 Preferiblemente, el catalizador se emplea en condiciones de catálisis homogénea.

En el proceso correspondiente a la invención puede realizarse la transformación en presencia de disolventes o en ausencia de disolventes. Preferiblemente la transformación se realiza sin disolvente, lo cual es particularmente ventajoso para una realización a escala industrial con arreglo a criterios económicos y ecológicos.

15 La reacción puede tener lugar con los compuestos de las fórmulas (I) o (III) propiamente dichos o entre los compuestos de las fórmulas (I) o (III) respectivamente.

Ello puede ser ventajoso cuando se transforman inicialmente siloxanos no ramificados de la fórmula (I) que contienen hidrogenosilano en la cadena del polímero, quedando todavía en la mezcla de reacción siloxanos que exhiben grupos portadores de hidrogenosilano, que se transforman en un segundo paso del proceso en el curso de una reacción de hidrosililación catalizada por metales de transición con uno o varios compuestos E-A-B-L, donde E es un grupo monovalente, seleccionado de $-\text{CH}=\text{CH}_2$ y $-\text{C}\equiv\text{CH}$, y L es un átomo de hidrógeno o el resto C, y A, B y C tienen los significados mencionados anteriormente.

20

Por el proceso correspondiente a la invención pueden obtenerse siloxanos correspondientes a la invención. Éstos pueden utilizarse para la producción de siloxanos ramificados, donde en este caso siloxanos que contienen grupos hidrogenosilano, que se han obtenido con el proceso correspondiente a la invención, se transforman con uno o más compuestos E-A-B-L (significado de los restos como anteriormente). Ventajosamente, se utiliza $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_o-\text{L}$ con $n = 0$ a 18, $o = 0$ a 35, $n+o = 3$ hasta 35 y $\text{L} = \text{H}$ o CH_3 .

25

La producción de tales siloxanos ramificados con utilización de los siloxanos correspondientes a la invención puede realizarse p.ej. de tal modo que se añaden a la mezcla de reacción que contienen los siloxanos correspondientes a la invención, el sustrato a hidrosililar (E-A-B-L) y un catalizador de hidrosililación apropiado, particularmente un catalizador de platino o que, de la mezcla de reacción obtenida de acuerdo con la invención, se separa en primer lugar el catalizador de ramificación, p.ej. por precipitación y filtración y se añaden a continuación el sustrato a hidrosililar (E-A-B-L) y un catalizador de hidrosililación apropiado, particularmente un catalizador de platino.

30

35

La producción de tales siloxanos ramificados es posible también por adición directa de un sustrato a hidrosililar (E-A-B-L) y un catalizador de hidrosililación apropiado a la mezcla de reacción, inmediatamente al comienzo de la reacción de los polisiloxanos que contienen hidrogenosilano no ramificados en presencia de carboxilatos como catalizador.

- 5 Los siloxanos correspondientes a la invención, particularmente aquéllos que contienen restos A-B-L, pueden emplearse particularmente en la producción de espumas de poliuretano, preferiblemente como estabilizadores de espumas, y para la producción de formulaciones antiespumantes.

10 En los ejemplos que se exponen a continuación, la presente invención se describe a modo de ejemplo, sin que la invención, cuya amplitud de aplicación se deduce de la descripción total y las reivindicaciones, deba considerarse limitada a las formas de realización mencionadas en los ejemplos.

Ejemplos de realización:

Catalizador:

- 15 El catalizador laurato de cesio utilizado en los Ejemplos 1 a 5, se preparó como sigue:

En un matraz de 500 ml con 3 bocas, que estaba provisto de agitador, refrigerante intensivo y termómetro, se disolvieron 20 g de ácido láurico (firma Merck) a 50°C en 60 ml de metanol. Se incorporaron poco a poco a 50°C 16,3 g de carbonato de cesio (firma Aldrich) en el transcurso de 70 min, con lo que tuvo lugar un desprendimiento de gas. Se agitó posteriormente durante 4 horas a reflujo y la mezcla de reacción obtenida se liberó de disolvente en el evaporador rotativo. Se obtuvieron 32,2 g de un sólido incoloro.

20 Realización de la reacción:

Todas las reacciones se efectuaron bajo gas de protección (nitrógeno). Durante la reacción se formaron dimetilsilano, trimetilsilano, siloxanos de bajo peso molecular e hidrógeno, que se condujeron a una trampa de condensación.

25 Análisis:

La conversión se calculó por determinación de las funciones de resto SiH mediante una determinación de hidrógeno por volumetría de gases [datos de conversión en %; valor SiH en equivalentes/kg de sustancia de prueba]. La presencia de las unidades T se comprobó en cada caso por un análisis espectroscópico ²⁹Si-NMR del producto de reacción.

30 Unidades M = R₃SiO_{1/2},

Unidades M' = R₂(H)SiO_{1/2},

Unidades D = R₂SiO_{2/2},

D' = R(H)SiO_{2/2},

35 Unidades T = RSiO_{3/2}.

Ejemplo 1:

Transformación de un siloxano de la estructura media

(CH₃)₃SiO-[(CH₃)₂SiO]₂₀-[(CH₃)HSiO]₅-Si(CH₃)₃ con laurato de cesio.

En un matraz de 250 ml con 3 bocas, que estaba provisto de agitador, refrigerante intensivo y termómetro, se cargaron inicialmente 40,5 g del siloxano. Se añadieron a 50°C 0,2 g de laurato de cesio, se elevó a continuación la temperatura a 130°C y se agitó posteriormente durante una hora más a 130°C. La determinación de hidrógeno por volumetría de gases arrojó una descomposición de 21% del hidrogenosilano. Se obtuvo un producto líquido viscoso amarillo claro, cuyo espectro ^{29}Si -NMR (obtenido con un espectrómetro Bruker AVANCE 400 NMR con software de análisis XWIN-NMR 3.1 y tetrametilsilano como patrón interno) presentaba señales de los desplazamientos químicos de 10 a 7 ppm (unidades M; 6,5% de la intensidad de la señal total), -5 a -7 ppm (unidades M', 5,1% de la intensidad de señal total), -18 a -23 ppm (unidades D; 72,7% de la intensidad de señal total), -35 a -38 ppm (unidades D'; 6,4% de la intensidad de señal total), y -63 a -69 ppm (unidades T; 9,3% de la intensidad de señal total).

Ejemplo 2:

Reacción de un siloxano de estructura media $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{20}-[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_5-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ con laurato de cesio y reacción de hidrosililación subsiguiente

En un matraz de 250 ml con 3 bocas, que estaba provisto de agitador, refrigerante intensivo, embudo de decantación y termómetro, se cargaron inicialmente 40,5 del siloxano. Se añadieron a 50°C 0,2 g de laurato de cesio, se elevó la temperatura a 130°C y se agitó luego durante una hora más a 130°C. La determinación de hidrógeno por volumetría de gases arrojó un 21% de descomposición del hidrogenosilano. La mezcla de reacción se enfrió a 88°C y se mezcló con catalizador de Karstedt (complejo platino-diviniltetrametildisiloxano de la firma ABCR, 15 ppm en peso de platino referidas al peso de la mezcla de reacción total). Se añadieron gota a gota a 88°C 88 g de un poliéter que contenía óxido de propileno 1 iniciado con alcohol alílico con protección terminal metilo (con un peso molecular medio de 1000 g/mol). Se agitó luego durante 1,5 horas más a 88°C y se enfrió después a la temperatura ambiente. Se separó por filtración el catalizador laurato de cesio. Se obtuvo un producto viscoso amarillo claro, cuyo espectro ^{29}Si -NMR (obtenido como se describe en el Ejemplo 1) presentaba señales de los desplazamientos químicos de 9 a 7 ppm (unidades M; 13,2% de la intensidad de señal total), -19 ppm (unidades D cíclicas, 5,0% de la intensidad de señal total), -21 a -23 ppm (unidades D; 71,7% de la intensidad de señal total), y -65 a -70 ppm (unidades T; 10,1% de la intensidad de señal total).

Ejemplo 3:

Reacción de un siloxano organomodificado con laurato de cesio

En un matraz de 250 ml con 3 bocas, que estaba provisto de agitador, refrigerante intensivo, embudo de decantación y termómetro, se cargaron inicialmente 70 g de un poliéter iniciado con alcohol alílico que contenía óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) con protección terminal metilo (peso molecular medio de 1100 g/mol, aprox. 60% EO, aprox. 40 PO) y se trataron a 70°C con catalizador de Karstedt (complejo platino-diviniltetrametildisiloxano

de la firma ABCR, 8 ppm en peso de platino referido al peso de la mezcla de reacción total). A continuación se añadieron gota a gota 36,4 g de un siloxano de estructura media $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{40}-[(\text{CH}_3\text{HSiO})_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ a 70°C y se agitó luego durante 2 horas. Se añadieron a continuación 0,5 g de laurato de cesio y la mezcla de reacción se calentó a 130°C. Se agitó todavía a esta temperatura durante 4 horas. La determinación de hidrógeno por volumetría de gases arrojó un consumo de 98% de hidrogenosilano. Después del enfriamiento a la temperatura ambiente se separó por filtración el catalizador laurato de cesio. Se obtuvo un producto viscoso amarillo claro, cuyo espectro $^{29}\text{Si-NMR}$ (obtenido como se describe en el Ejemplo 1) presentaba señales de los desplazamientos químicos de 9 a 7 ppm (unidades M; 5,0% de la intensidad de señal total), -19 ppm (unidades D cíclicas; 9,3% de la intensidad de señal total), -21 a -23 ppm (unidades D; 82,6% de la intensidad de señal total), y -65 a -68 ppm (unidades T; 3,1% de la intensidad de señal total).

Ejemplo 4:

Reacción de un siloxano organomodificado con laurato de potasio

En un matraz de 250 ml con 3 bocas, que estaba provisto de agitador, refrigerante intensivo y termómetro, se cargaron inicialmente 80 g de un poliéter iniciado con alcohol alílico que contenía óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) con protección terminal metilo (peso molecular medio de 1100 g/mol, aprox. 60% EO, aprox. 40 PO) y 19,5 g de un siloxano de estructura media $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{30}-[(\text{CH}_3\text{HSiO})_{10}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ y se trataron a 52°C con catalizador de Karstedt (complejo platino-diviniltetrametildisiloxano de la firma ABCR, 8 ppm en peso de platino referido al peso de la mezcla de reacción total). Se agitó posteriormente durante 2 horas a 70°C. Se añadieron a continuación 0,5 g de laurato de potasio y se calentó la mezcla de reacción a 130°C. Se agitó posteriormente durante 8 horas más a 130°C y 2 horas a 140°C. Seguidamente se añadieron 11 g más de poliéter y se continuó agitando durante 2 horas a 100°C. La determinación de hidrógeno por volumetría de gases arrojó un consumo de 96% de hidrogenosilano. Después del enfriamiento a la temperatura ambiente se separó el catalizador de laurato de potasio por filtración. Se obtuvo un producto viscoso amarillo claro, cuyo espectro $^{29}\text{Si-NMR}$ (obtenido como se describe en el Ejemplo 1) presentaba señales de los desplazamientos químicos de 7 ppm (unidades M; 4,6% de la intensidad de señal total), -19 a -24 ppm (unidades D; 91,4% de la intensidad de señal total) y -64 a -70 ppm (unidades T; 4,0% de la intensidad de señal total).

Ejemplo 5:

Transformación de un siloxano de la estructura media

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{20}-[(\text{CH}_3\text{HSiO})_5-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ con laurato de cesio

En un matraz de 1000 ml con 3 bocas, que estaba provisto de agitador, refrigerante intensivo y termómetro, se calentaron a 70°C 430 g de un poliéter iniciado con alcohol alílico que contenía óxido de propileno puro (PO) con protección terminal metilo (peso molecular medio de 1000 g/mol) y se trató con catalizador de Karstedt (complejo platino-

diviniltetrametildisiloxano de la firma ABCR, 8 ppm en peso de platino referido al peso de la mezcla de reacción total). Se añadieron gota a gota a 70°C 171 g de un siloxano de estructura media $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{30}-[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_{10}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Después de 2 horas se elevó la temperatura desde 70 a 130°C, y se añadieron 3 g de laurato de cesio. Después de 2,5 horas más se añadieron 1,5 g adicionales de laurato de cesio, y se continuó agitando durante 11 horas más a 140°C. La determinación de hidrógeno por volumetría de gases arrojó un consumo de 99% de hidrogenosilano. Después del enfriamiento a la temperatura ambiente se separó el catalizador laurato de cesio por filtración. Se obtuvo un producto viscoso amarillo claro, cuyo espectro ^{29}Si -NMR (obtenido como se describe en el Ejemplo 1) presentaba señales de los desplazamientos químicos de 7 ppm (unidades M; 6,7% de la intensidad de señal total), -19 a -23 ppm (unidades D; 90,0% de la intensidad de señal total) y -63 a -69 ppm (unidades T; 3,3% de la intensidad de señal total).

Producción de una mezcla de laurato de cesio y ácido láurico para el Ejemplo 6:

En un matraz de 500 ml con 3 bocas, que estaba provisto de agitador, refrigerante intensivo y termómetro, se disolvieron 81,5 g de carbonato de cesio (firma Aldrich) a 50°C en 300 g de etanol. Se incorporaron a 50°C 200 g de ácido láurico (firma Merck) poco a poco en el transcurso de 3,5 h, teniendo lugar un desprendimiento de gas. Se agitó posteriormente 2,5 h a 70°C y a continuación se liberó de disolvente en el evaporador rotativo. Se obtuvieron 265 g de una mezcla incolora de laurato de cesio y ácido láurico.

Ejemplo 6:

Transformación de un siloxano organomodificado con laurato de cesio en presencia del ácido carboxílico láurico libre

En un matraz de 250 ml con 3 bocas, que estaba provisto de agitador, refrigerante intensivo y termómetro, se cargaron inicialmente 80,4 g de un poliéter iniciado con alcohol alílico, que contenía óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) con protección terminal metilo (peso molecular medio de 1100 g/mol, aprox. 60% EO, aprox. 40% PO) y 19,5 g de un siloxano que tenía la estructura media $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{30}-[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_{10}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ y se mezclaron a 70°C con catalizador de Karstedt (complejo platino-diviniltetrametildisiloxano de la firma ABCR, 4 ppm en peso de platino referido al peso de la mezcla de reacción total). Se agitó luego durante 2 horas a 70°C. Se añadieron a continuación 0,5 g de la mezcla laurato de cesio-ácido láurico y la mezcla de reacción se calentó a 130°C. Se continuó agitando todavía a esta temperatura durante 4 horas a 130°C. La determinación de hidrógeno por volumetría de gases arrojó un consumo de 98% de hidrogenosilano. Después del enfriamiento a la temperatura ambiente se separó la mezcla del catalizador por filtración. Se obtuvo un producto viscoso amarillo claro, cuyo espectro ^{29}Si -NMR (registrado como se describe en el Ejemplo 1) presentaba señales de los desplazamientos químicos de 7 ppm (unidades M; 4,4% de la intensidad de señal total), -19 ppm (unidades D cíclicas; 6,0% de la intensidad

de señal total), -20 a -23 ppm (unidades D; 84,64% de la intensidad de señal total), y -65 a -68 ppm (unidades T; 5,0% de la intensidad de señal total).

Ejemplo de aplicación 1:

Estabilización de espumas rígidas de poliuretano

- 5 En la producción de espumas rígidas de poliuretano y poliisocianurato se emplean aditivos estabilizadores de la espuma, que proporcionan una estructura de espuma con celdillas finas, uniformes y con pocos defectos, e influyen con ello de modo esencialmente positivo en las propiedades de uso - particularmente en el poder de aislamiento térmico – del material de espuma rígida. Son particularmente eficaces los agentes tensioactivos basados en siloxanos modificados con poliéter, que representan por tanto el tipo preferido de estabilizadores de las celdillas. Dado que existe una multiplicidad de formulaciones de espuma rígida diferentes para los distintos campos de aplicación, que plantean exigencias individuales en cuanto al estabilizador de la espuma, se emplean polietersiloxanos de estructura diferente. En muchos campos de aplicación son deseables mejoras de los estabilizadores de espuma frente a la técnica actual a fin de optimizar mejor las propiedades de uso de las espumas rígidas, particularmente en lo que respecta a la conductividad térmica y los defectos de la espuma en la superficie de los materiales alveolares. Otros criterios importantes en la producción de espumas rígidas son la fluidez y el rendimiento volumétrico de espuma para una formulación y cantidad de propelente dadas. También estos parámetros pueden verse afectados favorablemente por la elección de un estabilizador optimizado. Los poliorganosiloxanos ramificados correspondientes a la invención son apropiados para aplicación como estabilizador de espumas para materiales de espuma rígida de poliuretano y poliisocianurato, como se demuestra por una comparación técnica de aplicación con polietersiloxanos no ramificados convencionales que representan la técnica actual.
- 25 Una formulación típica para la producción de materiales de espuma rígida de poliuretano o poliisocianurato se basa en uno o más isocianatos orgánicos con dos o más funciones isocianato, uno o más polioles con dos o más grupos reactivos frente al isocianato, catalizadores para las reacciones isocianato-poliol y/o isocianato-agua y/o la trimerización del isocianato, estabilizadores de las espumas de polietersiloxano, agua, opcionalmente propelentes físicos, opcionalmente agentes ignífugantes y eventualmente otros aditivos. Para la comparación técnica de aplicación de los estabilizadores de espuma de acuerdo con la invención y convencionales se utilizó la formación de espuma siguiente:
- 30

Componente	Cantidad de aplicación
Polieterpoliol*	95 g (100 partes)
N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA)	1,4 g (1,5 partes)
Agua	2,5 g (2,6 partes)
Ciclopentano	12,4 g (13,1 partes)
Estabilizador	1,4 g (1,5 partes)
Metilendifenil-4,4'-diisocianato (MDI**)	188,6 g (198,5 partes)

* Daltolac R471 de la firma Huntsman

** MDI polímero, 200 mPa·s, 31,5% NCO, funcionalidad 2,7

- La producción de las espumas comparativas se realizó por el proceso de mezcla manual.
- 5 Para ello se introdujeron por pesada polioliol, catalizadores, agua, estabilizador de espumas convencional y correspondiente a la invención y propelente en un vaso de precipitados y se mezclaron con un agitador de disco (diámetro 6 cm) durante 30 s a 1000 rpm. Se determinó por nueva pesada la cantidad de propelente evaporada durante el procedimiento de mezcla y se completó de nuevo. Se añadió luego el MDI, se agitó la mezcla de reacción durante 5 s
- 10 a 3000 rpm con el agitador descrito y se pasó en seguida a un molde de aluminio de 145 cm x 14 cm x 3,5 cm termostatzado a 45°C, que estaba inclinado en un ángulo de 10° (a lo largo del lado que media 145 cm) y estaba revestido con lámina de polietileno. La formulación de espuma se introdujo en este caso por el lado situado más abajo, a fin de que la espuma en expansión llenara el molde en la zona de la boca y ascendiera en la dirección del
- 15 lado más alto. La cantidad de empleo de la formulación de espuma se midió a este fin de tal modo que la misma era inferior a la cantidad necesaria para el llenado mínimo del molde. La longitud de la pieza moldeada de espuma obtenida después del curado puede por tanto - normalizada con respecto al peso - considerarse como medida del rendimiento volumétrico. Después de 10 min, se desmoldearon y se analizaron las espumas. Se evaluaron subjetivamente la superficie y los defectos internos con ayuda de una escala de 1 a 10, donde 10
- 20 representa una espuma sin defectos y 1 una espuma extremadamente deficiente. La estructura de los poros (finura de celdilla, número medio de celdillas en 1 cm) se evaluó ópticamente sobre una superficie recortada por comparación con materiales de espuma comparativos producidos en el propio laboratorio. La longitud de flujo (como medida del rendimiento volumétrico) se determinó por medición de la pieza moldeada de espuma y para
- 25 mejor comparación se convirtió de acuerdo con la fórmula siguiente referida a un peso estándar de 260 g y a la presión normal:

Longitud de flujo reducida =

Longitud de espuma * 260 g * presión de aire / (peso de espuma * 1013 mbar)

- 30 Todos los estabilizadores de celdillas utilizados y los resultados de la producción de espuma correspondientes se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1:

Estabilizador de celdillas	Calidad de la espuma en lo referente a defectos			Finura de celdilla [celdillas/cm]	Longitud de flujo reducida [cm]
	Cara superior	Cara inferior	Interior		
TEGOSTAB B 8443*	4	4	8	36-40	132,0
TEGOSTAB B 8462*	4	4	7,5	36-40	131,4
Ejemplo 1	6	4	6,5	36-40	129,3
Ejemplo 2	5	5,5	6,5	36-40	131,6
Ejemplo 3	4,5	4,5	7,5	30-34	130,3

* Estabilizador de las celdillas de polietersiloxano para aplicaciones de espumas rígidas de poliuretano de Degussa

- 5 Los resultados confirman que con los polietersiloxanos ramificados correspondientes a la invención pueden producirse espumas rígidas. De este modo se obtienen resultados igualmente satisfactorios en lo que respecta a finura de celdilla, fluidez o rendimiento volumétrico, y en lo que respecta a la calidad de la superficie resultados incluso mejores que los obtenidos con los polietersiloxanos convencionales conocidos por la técnica actual.
- 10 Ejemplo de aplicación 2:
- Utilización como componente aceite en formulaciones antiespumantes
- En muchas aplicaciones acuosas se emplean agentes tensioactivos como adyuvantes, por ejemplo como humectantes, detergentes, dispersantes y emulsionantes. En muchos casos, la utilización de agentes tensioactivos conduce sin embargo a un desarrollo inconveniente
- 15 de espuma. Este desarrollo de espuma se reprime por regla general por la adición de un antiespumante. Los antiespumantes están constituidos a menudo por una dispersión de partículas hidrófobas finamente divididas en un aceite insoluble en agua.
- A fin de testar si los polietersiloxanos ramificados producidos de acuerdo con la invención pueden utilizarse como componente aceite en formulaciones antiespumantes, se preparó
- 20 una formulación con la composición siguiente:
- 96,5 partes en peso del polietersiloxano ramificado producido según el Ejemplo 5 y 3,5 partes en peso de sílice finamente dividida.
- En el caso de la sílice finamente dividida utilizada se trataba en la formulación (A) de una sílice hidrofobizada pirogénica con una superficie BET (superficie determinada según el
- 25 método habitual para los expertos conforme a Brunauer, Emmett y Teller) de 110 m²/g, y en la formulación (B) de una sílice hidrofobizada de precipitación con una superficie BET de 90 m²/g. Las mismas se incorporaron en cada caso en el siloxano con ayuda de un agitador de alta velocidad provisto de una turbina durante 1 hora. Se determinó el efecto antiespumante

de estas composiciones. Para ello se incorporó 2% en peso de antiespumante durante 10 minutos con un agitador magnético en el concentrado respectivo de agente tensioactivo a testar. Se preparó luego una solución acuosa al 0,2% en peso de esta mezcla agente tensioactivo/antiespumante, lo que correspondía a un contenido de 40 ppm en peso de antiespumante en la solución de agente tensioactivo. En una probeta graduada de 2 litros se hizo pasar a través de 1 l de solución de agente tensioactivo con un caudal constante de 6 l/min una corriente fina de aire a través de una frita de vidrio de porosidad 1. Se observó el volumen de la espuma formada de este modo y el ensayo se dio por terminado cuando se alcanzaron 1000 ml de volumen de espuma, anotándose entonces el tiempo transcurrido. En caso de que el volumen de espuma no alcanzara 1000 ml en el transcurso de 30 min, se paró el ensayo y se anotó el volumen de espuma formado. Los ensayos se realizaron a la temperatura ambiente y a 60°C.

La Tabla 2 siguiente presenta los resultados. En el caso del concentrado tensioactivo T1 se trata de una solución al 75% en peso de una sal de sodio de di(isooctil)éster de ácido sulfosuccínico, (REWOPOL® SB DO 75, de Goldschmidt GmbH), y en el caso de T2 de alcohol polioxietilen-(6)-isotridecílico (TEGO® Alkanol TD6, de Goldschmidt GmbH).

Tabla 2:

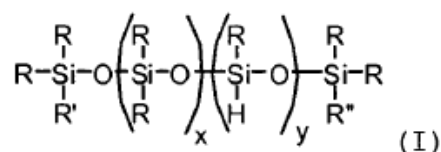
Resultados del ejemplo de aplicación 2

Concentrado tensioactivo	Formulación	Desespumado a la temperatura ambiente	Desespumado a 60 °C
T1	Agente tensioactivo sin antiespumante	12 s	12 s
T1	A	30 min: 800 ml	30 min: 800 ml
T1	B	30 min: 800 ml	30 min: 750 ml
T2	Agente tensioactivo sin antiespumante	57 s	60 s
T2	A	199 s	30 min: 200 ml
T2	B	104 s	30 min: 150 ml

Los resultados de la Tabla 2 confirman que con los polietersiloxanos ramificados correspondientes a la invención pueden producirse formulaciones antiespumantes, que inhiben claramente la formación de espuma en comparación con las soluciones de agentes tensioactivos sin adición de un antiespumante.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de siloxanos ramificados que contienen unidades R-SiO_{3/2}, con R = resto orgánico, caracterizado porque polisiloxanos no ramificados que contienen hidrogenosilano en la cadena del polímero se transforman en presencia de carboxilatos de amonio o metálicos como catalizador en ausencia de compuestos orgánicos hidroxifuncionales.
2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque como polisiloxano no ramificado se emplean compuestos de la fórmula general (I)



en la cual

R representa uno o más restos iguales o diferentes, seleccionados de restos hidrocarbonados lineales, cíclicos o ramificados, saturados, mono- o poliinsaturados y/o aromáticos que tienen hasta 200 átomos de carbono, que pueden llevar opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que está constituido por un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido que contiene preferiblemente uno o más átomos de nitrógeno, restos amino, alquilamino, dialquilamino, amonio, poliéter, poliéster y polieteréster, que pueden contener opcionalmente uno o más grupos, seleccionados de -O-, -NR¹-, -C(O)-, -C(S)-, -C(O)O-, -C(O)OH, -C(O)NH- y -C(O)NR²-, -SO₃H, -SO₃⁻ /_wM^{w+}, -OSO₃H, -OSO₃⁻ /_wM^{w+}, -PO₃²⁻ /_wM^{w+}, -PO₃H⁻ /_wM^{w+}, -PO₃H₂, -OPO₃²⁻ /_wM^{w+}, -OPO₃H⁻ /_wM^{w+}, -OPO₃H₂,

donde

R¹ representa hidrógeno o un resto hidrocarbonado de cadena lineal, cíclico o ramificado, saturado, insaturado y/o aromático, opcionalmente formador de puentes que tiene hasta 50 átomos de carbono, que puede contener uno o más grupos seleccionados de -O- y -C(O)- y

R² representa un radical hidrocarbonado monovalente, de cadena lineal, cíclico o ramificado, saturado, insaturado y/o aromático, que contiene hasta 100 átomos de carbono, que puede contener uno o más grupos seleccionados de -O-, -NR¹-, -C(O)- y -C(S)-, -C(O)O-, y -C(O)NH- y

M^{w+} representa un catión de valencia w con w = 1, 2, 3 ó 4, particularmente K⁺, Na⁺, NH₄⁺, (i-C₃H₇)NH₃⁺ o (CH₃)₄N⁺,

R' y R'', independientemente uno de otro, son H o R,

x representa un número entero de 1 a 200,

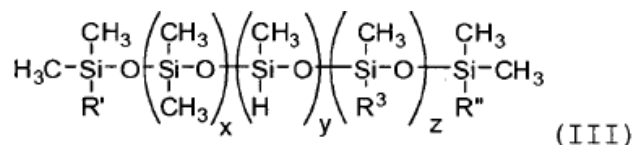
y representa un número entero de 1 a 100,

y se obtienen compuestos, que contienen al menos una unidad siloxano de la fórmula (II)



3. Proceso según la reivindicación 2, caracterizado porque como siloxano no ramificado se emplean compuestos de la fórmula general (I), donde R representa grupos metilo.

4. Proceso según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como siloxanos no ramificados se emplean compuestos de la fórmula general (III)

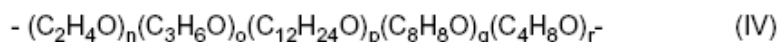


en la cual

R^3 representa, independientemente uno de otro en cada caso, un grupo A-B-C, donde

A es un grupo bivalente, seleccionado de grupos lineales o ramificados, saturados o mono- o poliinsaturados alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo con 1 a 20 átomos de carbono,

B es un grupo de la fórmula general (IV)



donde

n, o, p, q y r, independientemente unos de otros, son números enteros de 0 a 50, y, en caso de que más de uno de los índices n, o, p, q, r sea > 0, la fórmula general IV representa un oligómero estadístico o un oligómero de bloques,

C se selecciona del grupo que comprende grupos lineales o ramificados, saturados o mono- o poliinsaturados alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo con 1 a 12 átomos de carbono o grupos acetoxi,

R' y R'' , independientemente uno de otro, son H o R^3 ,

x representa un número entero de 1 a 200,

y representa un número entero de 1 a 100.

5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como catalizador se emplea al menos un compuesto de la fórmula general (V)



en la cual

R^4 se selecciona de hidrógeno o restos hidrocarbonados lineales, cíclicos o ramificados, saturados o mono- o poliinsaturados y/o aromáticos que tienen hasta 30 átomos de carbono y

G^{u+} es un catión de valencia u, donde u es 1, 2, 3 ó 4, preferiblemente un ion amonio o cationes de metal alcalino o alcalinotérreo, muy particularmente K^+ , Na^+ o Cs^+ .

6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como catalizador se emplea al menos una sal de los ácidos carboxílicos siguientes:
 ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido heptanoico, ácido caprílico, ácido nonanoico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido
 5 láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido ciclopentanocarboxílico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilacético, ácido crotónico, ácido 2-/3-/4-pentenoico, ácido 2-/3-/4-/5-hexenoico, ácido lauroleico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido gadoleico, ácido sórbico, ácido linólico, ácido linolénico, ácido píválico, ácido etoxiacético, ácido fenilacético,
 10 ácido láctico, ácido 2-etilhexanoico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido benzoico, ácido o-/m-/p-toluico, ácido salicílico, ácido 3-/4-hidroxibenzoico, ácidos ftálicos, o sus derivados total o parcialmente hidrogenados tales como ácido hexahidro- o tetrahidroftálico, o mezclas de los mismos.
- 15 7. Proceso según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como catalizador se emplea al menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de los ácidos caproico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, y/o behénico.
8. Proceso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque como catalizador se emplea al menos una sal de potasio o cesio de un ácido carboxílico.
 20 9. Proceso según la reivindicación 8, caracterizado porque como catalizador se emplea laurato de potasio o laurato de cesio.
10. Proceso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se transforman inicialmente siloxanos no ramificados que contienen hidrogenosilano en la cadena del polímero, quedando todavía en la mezcla de reacción siloxanos que exhiben grupos portadores de hidrogenosilano, que se transforman en un segundo paso del proceso en el curso de una reacción de hidrosililación catalizada por metales de transición con uno o
 25 varios compuestos E-A-B-L, donde E es un grupo monovalente, seleccionado de $-\text{CH}=\text{CH}_2$ y $-\text{C}\equiv\text{CH}$, y L es un átomo de hidrógeno o el resto C, y A, B y C tienen los significados mencionados en la reivindicación 4.
- 30 11. Proceso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se emplea catálisis homogénea o heterogénea.
12. Proceso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la transformación se realiza en ausencia de disolventes.
- 35 13. Siloxanos, que pueden obtenerse según un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Utilización de los siloxanos obtenidos por un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, para la producción de siloxanos ramificados, caracterizada por-

que siloxanos que contienen grupos hidrogenosilano se hacen reaccionar con uno o más compuestos E-A-B-L, donde E es un grupo monovalente, seleccionado de $-\text{CH}=\text{CH}_2$ y $-\text{C}\equiv\text{CH}$ y L es un átomo de hidrógeno o el resto C, y A, B y C tienen el significado indicado en la reivindicación 4.

- 5 15. Utilización de los siloxanos producidos según un proceso de las reivindicaciones 1 a 12, para la producción de espumas de poliuretano.
16. Utilización de los siloxanos producidos según un proceso de las reivindicaciones 1 a 12, para la producción de formulaciones antiespumantes.